

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**  
①⑩ **DE 195 40 277 A 1**

①⑤ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**C 08 L 67/02**  
C 08 J 5/18  
// (C 08 L 67/02, 23:02,  
25:04)

②① Aktenzeichen: 195 40 277.4  
②② Anmeldetag: 28. 10. 95  
②③ Offenlegungstag: 9. 5. 96

DE 195 40 277 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

02.11.94 JP 289995/94 05.01.95 JP 28550/95

⑦① Anmelder:

Toyo Boseki K.K., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,  
50687 Köln

⑦② Erfinder:

Sasaki, Yasushi, Ohtsu, Shiga, JP; Mori, Kenichi,  
Ohtsu, Shiga, JP; Ito, Katsurya, Ohtsu, Shiga, JP;  
Suzuki, Toshitake, Ohtsu, Shiga, JP

⑥④ Folie mit feinen Hohlräumen und deren Herstellung

⑥⑦ Eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, umfassend eine Polymer-Mischung, die ein Polyesterharz und ein thermoplastisches Harz (B) umfaßt, das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist und das ein spezifisches Gewicht von 0,8-1,3 und eine Doppelbrechung in der Ebene, wie sie aus der Gleichung  
Doppelbrechung in der Ebene = Brechungsindex entlang der längsseitigen Hauptachse - Brechungsindex entlang der Hauptachse in der Querrichtung  
bestimmt ist, von -0,02 bis +0,04 hat; und Herstellung derselben. Eine thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen, umfassend eine Polymer-Mischung, umfassend ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen (A) inkompatibel ist, und die ein Verhältnis (L1/L2) einer durchschnittlichen Länge (L1) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Längsrichtung der Folie zu einer durchschnittlichen Länge (L2) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Richtung, die einen rechten Winkel mit der Längsrichtung bildet, d. h. der Querrichtung der Folie, von 2/3-3/2, eine Dickenvariation der Folie von nicht mehr als 5% und einen Hohlraum-Gehalt von 5-50% Vol.-% hat; und Herstellung derselben. Die Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen gemäß der vorliegenden Erfindung hat eine überragende Isotropie, ausgezeichnete Reißfestigkeit, überragende Wasserbeständigkeit, Feuchtigkeitsabsorption, Dimensionsstabilität, Oberflächenstabilität, Glanz und Klarheit für Drucksechen, und mechanische Festigkeit, die ...

DE 195 40 277 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Folie mit feinen Hohlräumen und deren Herstellung. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Folie mit feinen Hohlräumen, welche für Substrat-Materialien geeignet ist, wie Wärmeübertragungs-Bildaufzeichnungspapier, wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier, Sublimationsthertragungs-Bildaufzeichnungspapier, Druckbogen, magnetische Aufzeichnungskarte und verschiedene Reflektoren, und deren Herstellung.

Ein synthetisches Papier, das aus einem synthetischen Harz als einem hauptsächlichlichen Ausgangsmaterial hergestellt wird, und welches ein Ersatz für Papier ist, ist bezüglich Wasserbeständigkeit, Dimensionsstabilität bei Feuchtigkeitsabsorption, Oberflächenstabilität, Glanz und Klarheit der gedruckten Bilder und mechanischer Festigkeit hervorragend. Basierend auf diesen vorteilhaften Eigenschaften hat sich die Brauchbarkeit des synthetischen Papiers in den letzten Jahren weiter ausgedehnt.

Die hauptsächlichlichen Ausgangsmaterialien des synthetischen Papiers sind Polyolefinharze wie Polyethylen und Polypropylen und Polyesterharze. Von diesen sind Polyesterharze, repräsentiert durch Polyethylenterephthalat, dadurch überlegen, daß sie hohe Wärmebeständigkeit und Festigkeit haben, und daß sie in einem breiten Anwendungsbereich verwendet werden können.

Als ein Verfahren — ausgehend von dem Hauptausgangsmaterial Polyesterharze — zur Herstellung einer Folie, die Funktionen hat, die denen von Papier ähnlich sind, ist gebräuchlicherweise bekannt geworden: (1) ein Verfahren, worin feine Hohlräume innerhalb der Folie in großen Mengen gebildet werden, (2) ein Verfahren, worin allgemein flache Folien-Oberflächen durch (2-1) Sandstrahlbehandlung, (2-2) Ätzbehandlung, (2-3) Mattierungsbehandlung (ein Mattierungsmittel wird zusammen mit einem Bindemittel laminiert), und dergleichen rau gemacht werden, und andere Verfahren. Das Verfahren (1) ist dahingehend vorteilhaft, daß die Folie selbst vermindertes Gewicht haben kann, und ausreichende Flexibilität, feine Beschreibbarkeit und klare Druck-Transkriptions-befähigende-Eigenschaften erteilt werden können.

Ein gebräuchlicherweise bekanntes Verfahren zur Bildung feiner Hohlräume innerhalb der Folie umfaßt Kneten eines Polyesterharzes und eines thermoplastischen Harzes, das damit inkompatibel ist, in der Schmelze Herstellen einer Folie daraus, wobei das thermoplastische Harz in einem feinen teilchenförmigen Zustand in dem Polyesterharz dispergiert ist, und Verstrecken der Folie, insbesondere biaxiales Verstrecken derselben in der Längsrichtung und Querrichtung, um Hohlräume um die feinen Teilchen herum herzustellen.

Das thermoplastische Harz, das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist, das zur Herstellung von Hohlräumen verwendet wird, umfaßt z. B. Polyolefinharze (z. B. ungeprüfte japanische Patentanmeldung Nr. 132755/1974), Polystyrolharze (z. B. geprüfte japanische Patentveröffentlichungs-Nrn. 2016/1974, 29550/1979) und Polyarylateharze (z. B. geprüfte japanische Patentveröffentlichung Nr. 28097/1983). Von diesen sind Polypropylen und Polystyrol besonders bevorzugt, dahingehend, daß die Hohlräume leicht gebildet werden, sie geringe Dichte haben und wirtschaftlich vorteilhaft sind.

Andererseits benötigt das Verfahren, umfassend das biaxiale Verstrecken in der Längsrichtung und der Querrichtung die Zugabe eines Harzes in großen Mengen, das mit einem Polyester kompatibel ist, zu dem Polyester, was zu einer erheblichen Hemmung des biaxialen Verstreckens bis zu dem Grad führt, daß das Streckverhältnis (insbesondere längsseitiges Streckverhältnis) wesentlich geringer angesetzt werden muß, als in dem Fall, in dem eine konventionelle Polyesterfolie hergestellt wird.

So sind die meisten der Polyesterfolien mit feinen Hohlräumen, die in der Praxis als synthetisches Papier, usw. verwendet wurden, Gegenstand einer verstärkten Orientierung in der Querrichtung, und sie haben, unter Beihilfe der darin gebildeten Hohlräume, eine Tendenz, ein Reißen in der Querrichtung während der Verarbeitung zu erlauben, wobei eine Spannung in der Längsrichtung der Folie aufgebracht wird, wodurch somit Probleme diesbezüglich auftreten, daß die Folie aufgrund eines leichten Defekts, der in der Folie erzeugt wurde, leicht bricht, und leicht rippenförmige Erhebungen beim Schneiden gebildet werden.

Bei einem Versuch zur Bewältigung dieser Defekte, kann eine Folie bezüglich der Isotropie verbessert werden, indem man das längsseitige Streckverhältnis erhöht oder indem das längsseitige Verstrecken verstärkt werden kann. Derartiges Verstrecken ist jedoch aufgrund der oben erwähnten dem Polyesterharz innewohnenden Eigenschaften, das Hohlräume hat, sehr schwierig und industriell unpraktisch.

Es kann sehr wohl angenommen werden, daß durch Reduktion des Streckverhältnisses in der Querrichtung die oben erwähnten Defekte durch Verwendung gebräuchlicher Techniken überwunden werden können. Für ein Verstrecken einer Folie in der Querrichtung, das gleichförmig erfolgen soll, ist ein bestimmter Grad des Streckverhältnisses notwendig. Alternativ ergibt ein Versuch die Defekte in den gebräuchlichen Techniken zu überwinden, unvermeidlich unvereinbare Eigenschaften wie Dicke der Folie, und eine beständige industrielle Produktion ist unmöglich.

Das oben erwähnte biaxiale Verstrecken in der Längsrichtung und Querrichtung erfolgt in den meisten Fällen durch ein Verfahren, umfassend Walzenverstrecken einer kontinuierlichen Bahn einer Polymer-Mischung in der Längsrichtung und Spannrahmen-Verstrecken derselben in der Breitenrichtung. Z.B. wird das Walzen-Verstrecken (Verstrecken in der Längsrichtung) zur Bildung einer Vielzahl von Hohlräumen bei einer Temperatur von 80°C bis 100°C und einem Streckverhältnis von 2,0—5,0, das Spannrahmenverstrecken (Verstrecken in Querrichtung) bei einer Temperatur von 80°C bis 140°C und einem Streckverhältnis von 2,8—5,0, und anschließender Wärmebehandlung nach dem Verstrecken bei nicht weniger als 150°C durchgeführt (Ungeprüfte japanische Patentanmeldungen Nrn. 168441/1988, 193938/1988, 80247/1990, 284929/1990, 114817/1991 und 202540/1992).

Die thermoplastischen Harzfolien mit feinen Hohlräumen, welche durch gebräuchliche Techniken erhalten werden, haben in der Hinsicht Defekte, daß Aufkräuselungen durch Wärme und Falten durch Wärme auftreten können, wenn sie als wärmeempfindliche Aufzeichnungsmaterialien und als Druckbahnen verwendet werden.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben gefunden, daß Hohlräume in den thermoplastischen Harzfo-

lien mit feinen Hohlräumen, die durch gebräuchliche Techniken erhalten werden, dazu neigen, eher in der Querrichtung länger zu werden als in der Längsrichtung, und daß diese Tendenz einer der Faktoren ist, der das Auftreten von Aufkräuselungen durch Wärme induziert, und sie haben gemäß verschiedener Aspekte die Isotropie der Hohlräume untersucht. Indem man die Temperatur des Verstreckens in der Querrichtung auf nicht weniger als  $140^{\circ}\text{C}$  einstellt, wurde das Wachstum der Hohlräume in der Querrichtung unterdrückt. Gleichzeitig damit war jedoch der Gehalt an Hohlräumen ungenügend und Variationen der Foliendicke wurden größer, wodurch die Folie im wesentlichen für die industrielle Produktion ungeeignet wurde. Es wurde ein Versuch unternommen, das Streckverhältnis in der Längsrichtung zu erhöhen, um längsseitig lange Hohlräume zu bilden, und die Hohlräume dem Verstrecken in der Querrichtung zu unterwerfen, um so schließlich die Hohlräume isotrop zu machen. Als ein Ergebnis wurden die folienbildende Eigenschaft gering, so daß die Folie für industrielle Produktion ungeeignet wurde. Versuchsweise wurde auch das Streckverhältnis in der Querrichtung verringert, um größere Variationen der Foliendicke zu erreichen.

Eine erste Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die oben erwähnten Probleme zu lösen und eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen bereitzustellen, die hohe Isotropie und überlegene Reißfestigkeit hat, und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die oben erwähnten Probleme zu lösen und eine thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen bereitzustellen, die hohe Isotropie hat, nur geringes Auftreten von Aufkräuselungen durch Wärme erlaubt, und weniger Variation der Dicke aufweist, und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen bereitgestellt, umfassend eine Polymer-Mischung, die ein Polyesterharz und ein thermoplastisches Harz (B) umfaßt, das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist und das ein scheinbares spezifisches Gewicht von  $0,6-1,3$  und eine Doppelbrechung in der Ebene, wie sie aus der Gleichung

Doppelbrechung in der Ebene = Brechungsindex entlang der längsseitigen Hauptachse - Brechungsindex entlang der Hauptachse in der Querrichtung

bestimmt wird, von  $-0,02$  bis  $+0,04$  hat; insbesondere eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, die durch Bildung einer Folie aus einer Polymer-Mischung hergestellt wird, umfassend ein Polyesterharz und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist, und biaxiales Verstrecken derselben, und die ein spezifisches Gewicht von  $0,6-1,3$  und eine Doppelbrechung in der Ebene, wie sie aus der Gleichung

Doppelbrechung in der Ebene = Brechungsindex entlang der längsseitigen Hauptachse - Brechungsindex entlang der Hauptachse in der Querrichtung

bestimmt wird, von  $-0,02$  bis  $+0,04$  hat; und weiterhin die oben erwähnte Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, die eine Dicken-Variation von nicht mehr als  $10\%$  hat.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung der oben erwähnten Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, umfassend: Bildung einer nicht-verstreckten Folie aus einer Polymer-Mischung, umfassend ein Polyesterharz und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist,  $3,0$ faches oder mehr Verstrecken der Folie in der Längsrichtung durch eine Stufe oder mehrere Stufen, Anwendung einer Relaxationsbehandlung von  $3\%$  oder mehr auf die Folie in der Längsrichtung, und Verstrecken der Folie in der Querrichtung mit einem Streckverhältnis von nicht weniger als dem Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung. Der oben erwähnte Aspekt der Erfindung wird als der erste Aspekt der Erfindung bezeichnet.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf eine thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen aus einer Polymer-Mischung, die ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, umfaßt und die ein Verhältnis ( $L_1/L_2$ ) einer durchschnittlichen Länge ( $L_1$ ) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Längsrichtung der Folie zu einer durchschnittlichen Länge ( $L_2$ ) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Richtung, die einen rechten Winkel mit der Längsrichtung bildet, d. h. der Querrichtung der Folie, von  $2/3-3/2$ , eine Dickenvariation der Folie von nicht mehr als  $5\%$  und einen Hohlraum-Gehalt von  $5-50$  Vol-% hat; insbesondere eine thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen, die durch Bildung einer Folie aus einer Polymer-Mischung hergestellt wird, umfassend ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, und biaxiales Verstrecken der Folie, und die ein Verhältnis ( $L_1/L_2$ ) einer durchschnittlichen Länge der Hohlräume in einem Querschnitt in der Längsrichtung der Folie zu einer durchschnittlichen Länge ( $L_2$ ) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Richtung, die einen rechten Winkel mit der Längsrichtung bildet, d. h. der Querrichtung der Folie, von  $2/3-3/2$ , eine Dickenvariation der Folie von nicht mehr als  $5\%$  und einen Hohlraum-Gehalt von  $5-50\%$  Vol-% hat; und ganz besonders die oben erwähnte thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen, worin das thermoplastische Harz (A) ein Polyesterharz ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung der oben erwähnten thermoplastischen Harzfolie mit feinen Hohlräumen, umfassend: Bildung einer nicht-verstreckten Folie aus einer Polymer-Mischung, umfassend ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, Verstrecken der Folie in der Längsrichtung, dann Verstrecken der Folie in der Querrichtung in mehreren Stufen bei einem derartigen Streckverhältnis, daß das Gesamt-Streckverhältnis nicht weniger als  $3,0$  wird; und ein Verfahren zur Herstellung der oben erwähnten thermoplastischen Harzfolie mit feinen Hohlräumen, umfassend: Bildung einer nicht-verstreckten Folie aus einer Polymer-Mischung, umfassend ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, Verstrecken der Folie in der Längsrichtung, dann Verstrecken der Folie in der Querrichtung in zwei Stufen, d. h. zuerst  $2,0-2,8$ faches Verstrecken bei einer Strecktemperatur von  $100-140^{\circ}\text{C}$  und anschließendes Verstrecken bei einer Temperatur von  $140-230^{\circ}\text{C}$  bei einem derartigen Streckverhältnis, daß das Gesamt-Streckverhältnis, das durch Vervielfachen des ersten Streckverhältnisses mit dem zweiten

Streckverhältnis erhalten wird, nicht weniger als 3,0 wird. Der oben erwähnte Aspekt der Erfindung wird als der zweite Aspekt der Erfindung bezeichnet.

Das in dem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung zu verwendende Polyesterharz wird durch Kondensationspolymerisation einer aromatischen Dicarbonsäure wie Terephthalsäure, Isophthalsäure und Naphthalindicarbonsäure oder eines Esters derselben mit einem Glycol wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, 1,4-Butandiol und Neopentylglycol hergestellt. Dieses Polyesterharz kann z. B. durch ein Verfahren, worin aromatische Dicarbonsäure und Glycol direkt umgesetzt werden, ein Verfahren, worin ein Alkylester einer aromatischen Dicarbonsäure und Glycol einem Esteraustausch und dann einer Kondensationspolymerisation unterworfen werden, einem Verfahren, worin ein Diglycolester einer aromatischen Dicarbonsäure einer Kondensationspolymerisation unterworfen wird, und andere Verfahren hergestellt werden.

Typische Polyesterharze sind z. B. Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und Polyethylen-2,6-naphthalat. Ein derartiger Polyester kann ein Homopolymer oder mit einer dritten Komponente copolymerisiert sein. In der vorliegenden Erfindung liegt eine Ethylenterephthalat-Struktureinheit, Butylenterephthalat-Struktureinheit oder Ethylen-2,6-naphthalat-Struktureinheit in dem gesamten Polyester in einem Verhältnis von nicht weniger als 70 Mol-%, vorzugsweise nicht weniger als 80 Mol-%, und mehr bevorzugt von nicht weniger als 90 Mol-% vor.

Das in dem zweiten Aspekt der Erfindung zu verwendende thermoplastische Harz (A) wird z. B. durch die oben erwähnten Polyester und Polypropylen beispielhaft aufgeführt. Bevorzugt ist Polyesterharz aufgrund der Wärmebeständigkeit und der mechanischen Festigkeit.

Das thermoplastische Harz (B), das mit dem in der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Polyesterharz inkompatibel ist, und das thermoplastische Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, sind keiner besonderen Beschränkung unterworfen, insoweit sie zu Hohlraum-bildenden Quellen werden, indem sie in einem feinen teilchenförmigen Zustand in dem Polyesterharz oder dem thermoplastischen Harz (A) dispergiert werden, und beim Verstrecken in der Grenzfläche mit dem Polyesterharz oder dem thermoplastischen Harz (A) freigesetzt werden.

Spezifische Beispiele umfassen Polystyrolharze wie isotaktisches Polystyrol, syndiotaktisches Polystyrol, ataktisches Polystyrol, Styrol-Butadien-Copolymer, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymer und stark schlagzähes Polystyrol (eine Mischung aus Styrol und Olefin-Kautschuk). Polyphenylenether-Harze. Polyolefinharze wie Polymethylpenten, Polypropylen, Polyethylen und cyclisches Olefin-Polymer, Polyacrylharze, Polycarbonatharze, Polysulfonsäureharze und Celluloseharze, wobei die Polystyrolharze und Polyolefinharze wie Polymethylpenten und Polypropylen bevorzugt werden. Diese Harze können allein oder in Kombination verwendet werden.

Obwohl der Gehalt des thermoplastischen Harzes (B) in Abhängigkeit von dem erwünschten Gehalt an Hohlräumen und den Streckbedingungen variiert, beträgt er vorzugsweise 3–40 Gew.-%, wenn die gesamte Polymer-Mischung 100 Gew.-% beträgt. Ist er geringer als 3 Gew.-%, ist der Hohlraum-Gehalt nur in begrenztem Maß erhöht und die erwünschte Flexibilität, das leichte Gewicht, die Bildzeichnungsfähigkeit und Beschreibbarkeit neigen dazu, mit Schwierigkeiten verbunden zu sein. Wenn er andererseits 40 Gew.-% übersteigt, kann die Zeichnungsfähigkeit auf einfache Weise abfallen, und Wärmebeständigkeit und Stärke, über die das Polyesterharz und das thermoplastische Harz (A) verfügen, neigen dazu, auf einfache Weise verschlechtert zu werden. Ein mehr bevorzugtes Verhältnis ist 5–15 Gew.-% in dem ersten Aspekt der Erfindung und 6–35 Gew.-% in der zweiten Aspekt der Erfindung.

Für eine verbesserte Deckeigenschaft und Bildzeichnungsfähigkeit, die nach Bedarf notwendig sind, kann die Polymer-Mischung, umfassend das oben erwähnte Polyesterharz oder ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), anorganische Teilchen und organische Teilchen enthalten. Die anorganischen Teilchen unterliegen keiner besonderen Beschränkung und sind beispielhaft durch Titandioxid, Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Zeolith, Kaolin, Talcum, Zinkoxid und Ruß aufgeführt. Beispiele der organischen Teilchen umfassen vernetztes Polymer und organisches Weißpigment.

Die Polymer-Mischung kann weiterhin Vernetzungsmittel, Farbmittel, lichtbeständiges Reagenz, Fluoreszenzmittel, antistatische Mittel, Ultraviolettabsorber und Weichmacher je nach Bedarf enthalten.

Eine nicht-verstreckte Folie kann aus der Polymer-Mischung durch das folgende Verfahren hergestellt werden. D.h. eine nichtverstreckte Folie kann z. B. durch ein Verfahren, umfassend Vermischen von Schnitzeln jedes Harzes, Kneten der Mischung in der Schmelze in einem Extruder, Extrusion der Mischung und Verfestigung derselben, ein Verfahren, umfassend vorheriges Vermischen der beiden Harze in einem Mischer, Schmelzextrusion der Mischung aus einem Extruder und Verfestigung derselben, ein Verfahren, umfassend die Zugabe eines thermoplastischen Harzes (B) während der Polymerisation des Polyesterharzes oder thermoplastischen Harzes (A), Schmelzextrusion der Schnitzel, die durch Rühren-Dispergieren des Harzes erhalten werden, und Verfestigung desselben, und durch andere Verfahren hergestellt werden.

Die so erhaltene, nicht-verstreckte Folie hat keine oder geringe Orientierung. Das thermoplastische Harz (B) liegt in dem Polyesterharz oder in dem thermoplastischen Harz (A) nach Dispersion in demselben in verschiedenen Formen wie kugelig, ellipsoidischkugelig und Garnform vor.

Die nicht-verstreckte Folie wird wenigstens in einer einzigen axialen Richtung verstreckt und orientiert, um darin eine Vielzahl von feinen Hohlräumen zu bilden. Hohlräume machen die Folie leichter, tragen zu einer guten Bearbeitbarkeit bei und vermindern die Kosten pro Flächeneinheit. Zusätzlich dazu verbessern sie die Flexibilität, befähigen zum klaren Druck beim Drucken und bei der Transkription und gewährleisten Lichtbedeckungseigenschaft und Weiße. Die Oberfläche der Folie wird zahlreiche Rauigkeitsspitzen aufgrund des thermoplastischen Harzes (B) haben, wodurch so das Schreiben mit einem Bleistift oder Kugelschreiber möglich ist.

Das Polyesterharz mit feinen Hohlräumen des ersten Aspekts der Erfindung kann z. B. durch das folgende Verfahren hergestellt werden. D.h. eine Polymer-Mischung, umfassend das oben erwähnte Polyesterharz und wenigstens eine Art des oben erwähnten thermoplastischen Harzes (B), das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist, wird gebildet, um eine nicht-verstreckte Folie zu ergeben, und die Folie wird um das 3,0fache oder mehr in der Längsrichtung durch eine Stufe oder mehrere Stufen verstreckt, einer Relaxation um 3% oder mehr in der Längsrichtung unterworfen, und in der Querrichtung mit einem Streckverhältnis von nicht weniger als dem Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung verstreckt. Dieses Verfahren gewährleistet eine wirksame Herstellung einer Folie, die die oben erwähnten Eigenschaften des spezifischen Gewichts und der Doppelbrechung in der Ebene hat. Dieses Verfahren wird ausführlicher im folgenden beschrieben.

Bei dem ersten längsseitigen Verstrecken wird die Folie in der Längsrichtung (der (Maschinen) Laufrichtung) verstreckt, während sie zwischen zwei oder mehr Walzen läuft, die verschiedene Umfangsgeschwindigkeiten haben. Das Erwärmen zu diesem Zeitpunkt kann die Verwendung von Heizwalzen oder Erwärmen durch heiße Luft, Strahlungswärme und dergleichen umfassen, wenn die Folie nicht in Kontakt mit den Walzen steht.

Um so auf wirksame Weise zahlreiche Hohlräume in der Grenzfläche mit dem thermoplastischen Harz (B), das mit dem Polyester inkompatibel ist, in dieser Streckstufe in der Längsrichtung zu bilden, wird die Strecktemperatur vorzugsweise auf  $(T_g + 10)$  bis  $(T_g + 50)^\circ\text{C}$  eingestellt, worin  $T_g$  die Glasübergangstemperatur des Polyesterharzes ist, und das Streckverhältnis auf 3,0 oder mehr, vorzugsweise 3,2–5,0 eingestellt. Wenn das Streckverhältnis in der Längsrichtung geringer als 3,0 ist, besteht die Tendenz, daß eine ausreichende Menge feiner Hohlräume nicht in der Folie gebildet wird, was es wiederum schwierig macht, das spezifische Gewicht der erhaltenen Folie von nicht mehr als 1,3 zu erreichen. Wenn das Streckverhältnis in der Längsrichtung nicht mehr als 5,0 ist, kann die nachfolgende Relaxations-Wärmebehandlung in zufriedenstellender Weise erfolgen, wodurch die Doppelbrechung in der Ebene der erhaltenen Folie leicht auf nicht mehr als  $+0,04$  eingestellt werden kann.

Nach dem längsseitigen Verstrecken wird die Folie der Relaxationsbehandlung um nicht weniger als 3%, vorzugsweise nicht weniger als 5%, in der längsseitigen Richtung unterworfen. Wenn das Relaxationsverhältnis nicht geringer als 3% ist, kann die Doppelbrechung in der Ebene der Folie nach dem anschließenden Verstrecken in der Querrichtung in den Bereich von  $-0,02$  bis  $+0,04$  fallen.

Es kann sehr wohl angenommen werden, daß eine Folie, die hohe Isotropie hat, unter Verwendung eines geringeren Streckverhältnisses in der Querrichtung ohne Relaxationsbehandlung erhalten werden kann. In diesem Fall wird das Verstrecken in der Querrichtung in bemerkenswerter Weise bis zu dem Grad ungleichförmig, daß die Folie keine homogene Isotropie und Dicke in ihrer Gesamtheit haben kann.

Obwohl das oben erwähnte Relaxationsverhältnis gemäß dem Verhältnis des Verstreckens in der Längsrichtung vor der Relaxation variieren kann, ist es vorzugsweise in einer derartigen Weise bestimmt, daß das Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung 2,8–3,5 beträgt. Wenn das Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung geringer als 2,8 wird, kann die Relaxationsbehandlung ungleichförmig werden und die Doppelbrechung in der Ebene nach dem biaxialen Verstrecken neigt dazu, geringer als  $-0,02$  zu sein. Wenn es 3,5 übersteigt, neigt die anschließende Verstreckbarkeit dazu, abzunehmen, oder die Doppelbrechung in der Ebene nach dem biaxialen Verstrecken neigt dazu, leicht  $+0,04$  zu übersteigen.

Die Relaxation erfolgt z. B. durch ein Verfahren, umfassend einmaliges Abkühlen der Folie und Wiedererwärmen derselben auf etwa  $80-150^\circ\text{C}$  in einer Heizvorrichtung wie einem Ofen, ein Verfahren, umfassend Wiedererwärmen der Folie für die Relaxationsbehandlung zwischen Walzen ohne unmittelbares Kühlen nach dem Verstrecken in der Längsrichtung, ein Verfahren, umfassend Relaxationsbehandlung zwischen einer Gruppe von angetriebenen Walzen oder freien Walzen, die auf  $60-110^\circ\text{C}$  erhitzt sind, und ein Verfahren, daß diese Verfahren in geeigneter Weise kombiniert. Von diesen Relaxationsbehandlungsverfahren ist das am meisten bevorzugte ein Verfahren, umfassend eine Relaxationsbehandlung zum Nachlassen der Spannung ohne unmittelbare Kühlung nach dem Verstrecken in der Längsrichtung, und dieses Verfahren ermöglicht eine gleichförmigere und wirksame Relaxationsbehandlung.

Nach der Relaxationsbehandlung in der Längsrichtung, wird die Folie zu einem Spannrahmen geführt und einem Verstrecken in der Querrichtung mit einem Verhältnis von nicht weniger als dem Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung unterworfen. Die bevorzugte Strecktemperatur in dieser Stufe ist nicht geringer als die höchste Temperatur während des Verstreckens in der Längsrichtung und der der Relaxationsbehandlung, und nicht höher als  $(T_m - 10)^\circ\text{C}$ , worin  $T_m$  der Schmelzpunkt des Polyesters ist. Wenn das Streckverhältnis in der Querrichtung kleiner ist als das Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung, kann die Korrektur der Anisotropie durch Verstrecken in der Querrichtung nicht ausreichend sein, wodurch sich schließlich Schwierigkeiten ergeben, die Doppelbrechung in der Ebene der Folie nicht größer als  $+0,04$  zu machen. Obwohl die obere Grenze des Streckverhältnisses in der Querrichtung nicht speziell eingeschränkt ist, beträgt es vorzugsweise nicht mehr als (Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung  $+1,0$ ), wobei sich die Doppelbrechung in der Ebene auf sichere Weise so ergibt, daß sie in den Bereich von  $-0,02$  bis  $+0,04$  fällt.

Die so erhaltene biaxial verstreckte Folie wird einer Wärmebehandlung zum Wärmehärten nach Bedarf unterworfen. Die Wärmebehandlung wird vorzugsweise in einem Spannrahmen bei einer Temperatur von  $(T_m - 50)$  bis  $T_m^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es kann ein geringes nochmaliges Verstrecken in der Querrichtung und eine Relaxation in der Querrichtung gleichzeitig oder stufenweise mit dieser Wärmebehandlung angewendet werden.

Die Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen des ersten Aspekts der Erfindung hat vorzugsweise ein spezifisches Gewicht von  $0,6-1,3$ , mehr bevorzugt von  $0,8$  bis  $1,25$ . Wenn das spezifische Gewicht geringer als  $0,6$  ist, wird der Gehalt an Hohlräumen zu hoch, um so ungenügende Festigkeit der Folie und in einfacher Weise das



Auftreten von Rissen und Falten auf den Folienoberflächen zu ergeben, welche dazu neigen, den Wert des Produkts zu vermindern. Andererseits ergibt ein hohes spezifisches Gewicht, das 1,3 übersteigt, einen unzureichenden Gehalt an Hohlräumen und eine Tendenz, wirksame Anwendung der Eigenschaften, die durch Hohlräume erreicht wurden, wie Dämpfungseigenschaft und Flexibilität, zu inhibieren.

Ein Versuch, um gewaltsam das spezifische Gewicht durch übermäßige Zunahme des Gehalts an Hohlräumen geringer zu machen, ergibt dahingehend Probleme, daß die Folien in der Querrichtung während des Verstreckens brechen und stabile Verstreckens-Arbeitsweise nicht gewährleistet werden kann. Gemäß der obigen Herstellung 1 kann der Gehalt an Hohlräumen der Folie auf einfache Weise erhöht und die hauptsächlich Isotropie der Folie gewährleistet werden.

Das spezifische Gewicht kann durch Einstellen der Menge des thermoplastischen Harzes (B), den Streckbedingungen und dergleichen gesteuert werden. Das spezifische Gewicht wird wie nachstehend aufgeführt bestimmt.

Die Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hat vorzugsweise eine Doppelbrechung in der Ebene von  $-0,02$  bis  $+0,04$ , mehr bevorzugt von  $0$  bis  $+0,03$ . Durch Einstellen der Doppelbrechung in der Ebene innerhalb des oben erwähnten Bereichs, kann die Folie im wesentlichen isotrop gemacht werden. Eine Doppelbrechung in der Ebene von nicht weniger als  $-0,02$ , vorzugsweise nicht weniger als  $0$ , verursacht, daß die Folie nicht leicht in der Querrichtung zerreißt. Eine Doppelbrechung in der Ebene von mehr als  $+0,04$  verursacht jedoch, daß die Folie leicht in der Längsrichtung zerreißt, was wiederum Brechen während des Längsschneidens der Folie und längsseitige Risse beim Schneiden der Folie verursacht.

Eine Doppelbrechung in der Ebene von  $+$  oder  $-$  bedeutet hierin, daß die Hysteresis des längsseitigen Verstreckens in einem größeren oder kleineren Grade zurückbleibt als die des Verstreckens in der Querrichtung, und sie kann mit einer geringer Neigung der optischen Hauptachse von der Maschinenrichtung aufgrund des Biegephänomens während des Verstreckens in der Querrichtung verbunden sein.

Die Doppelbrechung in der Ebene kann so gemacht werden, daß sie in den oben spezifizierten Bereich fällt, indem man eine Folie gemäß der obigen Herstellung 1 herstellt. Die Doppelbrechung in der Ebene wird auf eine Weise bestimmt, die später beschrieben wird.

Die Doppelbrechung in der Ebene der Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, die gemäß einem gebräuchlichen Verfahren erhalten werden kann, ist meistens geringer als  $-0,02$ , und solche Polyesterfolien die eine Doppelbrechung in der Ebene von mehr als  $-0,02$  haben, haben ein spezifisches Gewicht von mehr als 1,3. Bisher war eine Folie mit einer Doppelbrechung in der Ebene von nicht weniger als  $-0,02$  und einem spezifischen Gewicht von nicht mehr als 1,3 unbekannt. Dies ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß bei dem gebräuchlichen Verfahren die Bildung von Hohlräumen zusammen mit Verstrecken deutlich die Verstreckbarkeit inhibiert, wodurch eine Steuerung des Gehalts an Hohlräumen sehr schwierig wird, was wiederum homogenes Verstrecken in der Längsrichtung und Querrichtung schwer erreichbar werden läßt, die Doppelbrechung in der Ebene dispers macht und Verbesserung der Eigenschaften von synthetischem Papier, usw. verhindert.

Darüber hinaus hat die Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen des ersten Aspekts der Erfindung eine Dickenvariation von nicht mehr als 10%, mehr bevorzugt von nicht mehr als 5% und am meisten bevorzugt von nicht mehr als 3%. Eine Dickenvariation, die 8% übersteigt, neigt dazu ein Produkt mit geringerem Wert zu ergeben. Es ist zu bemerken, daß durch Anpassen der Streckbedingungen und dergleichen, die Dickenvariation gesteuert werden kann. Die Dickenvariation wird wie nachstehend aufgeführt ist, bestimmt.

## Herstellung 2

Die thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen des zweiten Aspekts der Erfindung kann durch z. B. das folgende Verfahren hergestellt werden. D.h. eine Polymer-Mischung, umfassend das oben erwähnte thermoplastische Harz (A) und wenigstens eine Art des oben erwähnten thermoplastischen Harzes (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, wird gebildet, um eine nicht-gestreckte Folie zu ergeben, und die Folie wird auf gebräuchliche Weise in der Längsrichtung und dann in der Querrichtung durch mehrfache Stufen bei einem derartigen Streckverhältnis gestreckt, daß das gesamte Streckverhältnis nicht weniger als 3,0 wird, vorzugsweise durch Verstrecken in der Querrichtung in zwei Stufen bei verschiedenen Temperaturen. Wenn das Verstrecken in der Querrichtung in zwei Stufen durchgeführt wird, wird die Folie zuerst auf das 2,0–2,8fache bei  $100-140^{\circ}\text{C}$  und dann bei einer Temperatur von  $140-230^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $160-230^{\circ}\text{C}$ , bei einem derartigen Streckverhältnis verstreckt, daß das gesamte Streckverhältnis, welches durch Multiplizieren des ersten Streckverhältnisses mit dem zweiten Streckverhältnis erhalten wird, nicht geringer als 3,0 ist.

Das Verstrecken in der Längsrichtung kann auf gebräuchliche Weise bei z. B. einer Strecktemperatur von  $70-120^{\circ}\text{C}$  und einem Streckverhältnis von 2,5–5,0 erfolgen.

Das erste Verstrecken in der Querrichtung bei einer niedrigeren Temperatur trägt hauptsächlich zur Bildung von Hohlräumen, wohl ausgewogen sowohl in der Längsrichtung als auch der Querrichtung, bei, und das zweite Verstrecken in der Querrichtung bei einer hohen Temperatur trägt hauptsächlich zu einer Verminderung der Dickenvariationen bei. Im zweiten Verstrecken und den nachfolgenden Verstreckungen in der Querrichtung wird kaum Ausdehnung der Hohlräume beobachtet. Das gesamte Streckverhältnis in der Querrichtung kann größer sein als das Streckverhältnis in der Längsrichtung.

Die Folie wird nach dem Verstrecken, wie oben erwähnt, vorzugsweise wärmegehärtet. Nach dem Verstrecken wird die Folie vorzugsweise bei nicht weniger als  $200^{\circ}\text{C}$ , mehr bevorzugt nicht weniger als  $220^{\circ}\text{C}$  und am meisten bevorzugt von nicht weniger als  $230^{\circ}\text{C}$  behandelt. Es wird bevorzugt, daß die Folie wärmegehärtet wird, während sie um 3%–8% entspannt wird. Wärmehärten unter den oben erwähnten Bedingungen (z. B. Temperatur und Streckverhältnis) kann eine Folie ergeben, die Hohlräume hat, worin die Wärmeschrumpfung der Folie

bei 150°C kleiner als 2% ist. Die Wärmieschrumpfung der Folie bei 150°C ist mehr bevorzugt geringer als 1,7%, und am meisten bevorzugt weniger als 1,5%.

Die thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen des zweiten Aspekts der Erfindung hat vorzugsweise ein Verhältnis ( $L_1/L_2$ ) einer durchschnittlichen Länge ( $L_1$ ) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Längsrichtung der Folie zu einer durchschnittlichen Länge ( $L_2$ ) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Richtung, die einen rechten Winkel mit der Längsrichtung bildet, d. h. Querrichtung der Folie, von  $2/3 - 3/2$ , mehr bevorzugt  $3/4 - 4/3$ . Dieses  $L_1/L_2$ -Verhältnis ist ein numerischer Ausdruck des Gleichgewichts zwischen der Breite und der Länge der Hohlräume. Wenn das Verhältnis in den obigen Bereich fällt, sind die Hohlräume wohlausgewogen und frei von Aufkräuselungen durch Wärme. Wenn das Verhältnis geringer als  $2/3$  ist, sind die Hohlräume länger in der Breite, und wenn das Verhältnis  $3/2$  übersteigt, sind die Hohlräume in der Länge länger. Diese schlecht ausbalancierten Hohlräume neigen dazu, Aufkräuselungen durch Wärme zu ergeben.

Das  $L_1/L_2$ -Verhältnis kann durch Variieren der ersten Verstreckungstemperatur in der Querrichtung und des Streckverhältnisses in der Querrichtung eingestellt werden. Das  $L_1/L_2$ -Verhältnis wird auf eine Weise bestimmt, die später beschrieben wird.

Die thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen enthält vorzugsweise Hohlräume in einer Menge, die ausreichend ist, um die Eigenschaften der thermoplastischen Harzfolie mit feinen Hohlräumen auszudrücken. Der Hohlraumgehalt der thermoplastischen Harzfolie mit feinen Hohlräumen ist vorzugsweise 5–50 Vol.-%, mehr bevorzugt 10–30 Vol.-%. Wenn der Hohlraumgehalt 50 Vol.-% übersteigt, enthält die Folie eine zu große Menge an Hohlräumen, so daß sie ihre Funktion als eine Folie verliert, beispielhaft aufgeführt durch ungenügende Festigkeit, und sie leidet daran, daß ungeachtet der Form der Hohlräume auf einfache Weise Aufkräuselungen auftreten. Wenn der Hohlraumgehalt geringer als 5 Vol.-% beträgt, enthält die Folie eine geringere Menge Hohlräume bis zu dem Grad, daß die Folie nicht mehr als eine Folie mit Hohlräumen angesehen werden kann. Eine derartige Folie ist frei von Aufkräuselungen durch Wärme, während sie leicht dazu neigt, verschlechterte Bildzeichnungsfähigkeit, Druckbarkeit und wärmeempfindliche Aufzeichnungsfähigkeit zu haben.

Der Hohlraumgehalt kann durch Abänderung der Verstreckungstemperatur in der Längsrichtung, des Streckverhältnisses in der Längsrichtung, der ersten Verstreckungstemperatur in der Querrichtung und des Streckverhältnisses in der Querrichtung eingestellt werden. Der Hohlraumgehalt wird auf eine Weise bestimmt, die später beschrieben wird.

Die thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen der vorliegenden Erfindung hat vorzugsweise eine Dickenvariation von nicht mehr als 5%, mehr bevorzugt von nicht mehr als 3%. Wenn sie 5% übersteigt, neigt die Folie dazu, eine verschlechterte Anwendbarkeit zu haben.

Die Dickenvariation kann hauptsächlich durch Abänderung der zweiten Verstreckungstemperatur in der Querrichtung und des Streckverhältnisses in der Querrichtung eingestellt werden. Die Dickenvariation wird auf die Weise bestimmt, die später beschrieben wird.

Die Folie mit feinen Hohlräumen der vorliegenden Erfindung kann eine Beschichtungsschicht auf entweder einer oder beiden Oberfläche(n) haben, wodurch die Benetzbarkeit und Haftfähigkeit von Tinte oder Beschichtungsmitteln verbessert werden kann.

Die zu verwendenden Materialien zur Bildung einer derartigen Beschichtungsschicht sind vorzugsweise Polyesterharze. Die üblicherweise verwendeten Materialien zur Verbesserung der Haftfähigkeit von Polyesterfolien wie Polyurethanharz, Polyester-Urethanharz, Polyacrylharz können ebenfalls verwendet werden.

Zur Bildung einer Beschichtungsschicht kann ein herkömmliches Verfahren wie Tiefdruck-Beschichtungsverfahren, Walzenauftrags-Beschichtungsverfahren, Eintauchverfahren, Sprühbeschichtungsverfahren, Vorhang-Beschichtungsverfahren, Luftbürstenstreich-Beschichtungsverfahren, Rakel-Beschichtungsverfahren und Umkehrwalzen-Beschichtungsverfahren verwendet werden.

Eine derartige Beschichtungsschicht kann vor oder nach dem Verstrecken gebildet werden. Z.B. kann das Material vorher auf die Oberfläche der nicht-verstreckten Folie aufgetragen werden; das Material kann auf der Oberfläche der Folie mit Hohlräumen aufgetragen werden, die in der uniaxialen Richtung verstreckt worden ist, wonach in der Richtung, die einen rechten Winkel mit der uniaxialen Richtung bildet, verstreckt wird; oder das Material kann auf der Oberfläche der Folie, die Hohlräume nach dem Verstrecken hat, aufgetragen werden.

Darüber hinaus kann in der vorliegenden Erfindung eine Verbundfolie durch Laminieren einer anderen Schicht auf die Folie mit Hohlräumen hergestellt werden.

Z.B. kann eine andere Schicht entweder auf einer oder beiden Seite(n) der Folie mit Hohlräumen gebildet werden, um eine Verbundfolie zu ergeben, die zwei oder mehr Schichten hat. Es ist zu bemerken, daß die Folie, die die oben erwähnte Beschichtungsschicht hat, auch eine Verbundfolie ist.

Das Material zur Bildung der anderen Schicht ist nicht speziell eingeschränkt und kann ein synthetisches Harz sein. Obwohl das Verfahren zur Herstellung einer derartigen laminierten Folie nicht eingeschränkt ist, ist Coextrusions-Laminierung, umfassend Extrusion der Materialien für entsprechende Schichten von verschiedenen Extrudern, Einbringen derselben in eine Einzeldüse, um eine nicht-verstreckte Folie zu ergeben, und wenigstens uniaxiale Orientierung der Folie, vom Gesichtspunkt der Produktivität aus gesehen, bevorzugt.

Obwohl die Dicke der Folie mit Hohlräumen nicht speziell eingeschränkt ist, ist sie vorzugsweise 10–1000 µm.

Wenn die Folie in Form einer Verbundfolie hergestellt wird, behält die Folie der vorliegenden Erfindung die oben-spezifizierten jeweiligen Eigenschaften bei.

Die Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen des ersten Aspekts der Erfindung der vorliegenden Erfindung hat im Vergleich zu gebräuchlicher Folie mit feinen Hohlräumen, eine extrem überlegene Isotropie, eine ausgezeichnete Reißfestigkeit, eine extrem überlegene Wasserbeständigkeit, Feuchtigkeitsabsorption, Dimensionsstabilität.



tät, Oberflächenstabilität, Glanz und Klarheit für Drucksachen, und mechanische Festigkeit.

Die thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen des zweiten Aspekts der Erfindung ist, verglichen mit der gebräuchlichen Folie mit feinen Hohlräumen bezüglich der Isotropie der Hohlräume überlegen, verbunden mit weniger Aufkräuslung durch Wärme, sie hat geringere Dichtevariationen, ist von geringerem Gewicht und ist bezüglich der Beschreibbarkeit, Bedruckbarkeit, Wärmebeständigkeit und mechanischer Festigkeit überlegen.

So ist die Folie mit feinen Hohlräumen der vorliegenden Erfindung, die gemäß der ersten oder zweiten Aspekt der Erfindung hergestellt wird, für verschiedene Verwendungen als ein Basissubstrat brauchbar, z. B. Aufkleber, Klebzettel, Poster, Karte, Aufzeichnungspapier, Verpackungsmaterial, Videodrucker-Bildaufnahmepapier, Strichkode-Aufkleber, Strichkodedrucker-Bildaufnahmepapier, Wärmeübertragungs-Bildaufzeichnungspapier, wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier, Sublimationsübertragungs-Aufzeichnungspapier, Tintenstrahl-Bildaufzeichnungspapier, Offset-Druckpapier, Schaum-Druckpapier, Landkarte, staubsicheres Papier, Anzeigetafel, weißer Karton, weißer elektrischer Karton, Druckpapier, Aufkleber auf der Unterseite, Wandpapier, Baumaterial, Rechnungen, entfernbares Papier, Faltpapier, Kalender, Magnetkarte, Lichtpauspapier, Zettel, Lieferzettel, druckempfindliches Papier, Kopierpapier, Papier für klinische Tests, Reflektor für Parabolantennen, Offset-Druckplatte, PS-Platte, LBP-Platte und Reflektor für flüssigkristalline Anzeigen.

Die Methoden zur Bestimmung und Auswertung, die in den folgenden Beispielen bezüglich des ersten Aspekts der Erfindung angewendet werden, sind die folgenden:

#### (1) Spezifisches Gewicht

Bestimmt durch die Schwebdichte-Methode, unter Verwendung wäßriger Lösungen von Kaliumiodid, die so eingestellt sind, daß sie verschiedene spezifische Gewichte haben.

#### (2) Doppelbrechung in der Ebene

Eine Testfolie wird zu einem Stück von 10 cm × 10 cm geschnitten und gewogen (Gewicht: W g). Unter Verwendung der Dichte  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>), berechnet aus dem Gewichtsverhältnis und der Dichte entsprechender Komponenten) des Stücks, das keine Hohlräume innerhalb der Folie hat, wird eine tatsächliche Dicke T (cm) der Folie, die bezüglich des Hohlraumgehalts irrelevant ist, aus der folgenden Gleichung erhalten:

$$T = W/(\rho \times 100)$$

Dann wird unter Verwendung eines Meßgeräts MOA-2001A für die molekulare Orientierung, hergestellt von Kanzaki Paper MFG Co., Ltd., die optische Hauptachse bestimmt, und unter Ersatz der oben erhaltenen Dicke T, wird der Brechungsindex im Mikrowellenbereich entlang der längsseitigen Hauptachse und der quersseitigen Hauptachse bestimmt.

Unter Verwendung dieser Werte wird die Doppelbrechung in der Ebene aus der folgenden Gleichung berechnet:

Doppelbrechung in der Ebene = Brechungsindex entlang der längsseitigen Hauptachse — Brechungsindex entlang der quersseitigen Hauptachse.

#### (3) Reißfestigkeit der Folie: Isotropie

Zwanzig quadratische 20 cm × 20 cm Stücke der Testfolie werden hergestellt. Ein anfängliches Anreißen in der Längsrichtung wird unter Verwendung einer Schere in zehn von zwanzig Stücken durchgeführt. Ein anfängliches Anreißen in der Querrichtung wird mit den verbleibenden 10 Stücken durchgeführt. Die Stücke werden in der Vorwärts- und Rückwärtsrichtung von dem Anriß aus mit den Händen auf beiden Seiten auseinandergerissen. Alle 20 Stücke werden auf die gleiche Weise aufgerissen, und die Isotropie derselben wird gemäß dem Riß (wie der Riß verlief) bestimmt.

Die Folien, die Anisotropie in der Querrichtung haben, erlauben es, daß der Riß, der in der Querrichtung gemacht wurde, in mehr als der Hälfte der Folien geradlinig verläuft, und erlauben es, daß der Riß in der Längsrichtung auf seinem Weg anfänglich in der Längsrichtung und dann in der Querrichtung in mehr als der Hälfte der Folien verläuft. Andererseits zeigen die Folien, die Anisotropie in den Längsrichtungen haben, das entgegengesetzte Verhalten, gegenüber dem, das in den oben erwähnten Folien gefunden wurde, die Anisotropie in der Querrichtung haben. Darüber hinaus zeigt eine Folie, die hohe Isotropie hat, ein statistisches Verlaufen des Risses.

#### (4) Dickenvariation der Folie

Die Dicke der Folie wird an 40 Punkten in Intervallen von 5 cm über die Länge von 2 Metern gemessen, und die durchschnittliche Dicke von T  $\mu$ m, die maximale Dicke von T<sub>max</sub>  $\mu$ m und die minimale Dicke von T<sub>min</sub>  $\mu$ m werden erhalten. Die Dickenvariation wird aus der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Dickenvariation TV (\%)} = [(T_{\text{max}} - T_{\text{min}})/T] \times 100$$

## (5) Logarithmische Viskositätszahl von Polyester

Ein Polyester wird in einer gemischten Lösung von Phenol (5 Gewichtsteile) und Tetrachlorethan (4 Gewichtsteile) gelöst, und die logarithmische Viskositätszahl wird bei 30°C gemessen.

## Beispiel 1

Ein Gemisch von Polyethylterephthalat (83 Gew.-%) mit einer logarithmischen Viskositätszahl von 0,62, Polystyrol (13 Gew.-%) mit einem Schmelzflußindex von 2,0 g/10 min und Titandioxid des Anatasstyps (4 Gew.-%) mit einer mittleren Teilchengröße von 0,3 µm (nach dem elektronenmikroskopischen Verfahren) als Ausgangsstoff wurde einem Extruder zugeführt und bei 290°C schmelzextrudiert. Gießen auf eine Kühlwalze von 30°C nach dem Verfahren der elektrostatischen Haftung ergab eine unverstreckte Folie mit einer Dicke von 1300 µm.

Diese Folie wurde auf einer auf 70°C geheizten Walze erhitzt, weiter mit Hilfe eines Infrarotheizgeräts erhitzt und unter Verwendung von Walzen mit unterschiedlichen Umfangsgeschwindigkeiten auf das 3,7fache in der Längsrichtung verstreckt. Die Temperatur der Streckwalze auf der Seite der höheren Geschwindigkeit wurde auf 70°C eingestellt. Unmittelbar nach dem Verstrecken in Längsrichtung wurde eine 14%ige Relaxationsbehandlung zwischen den Walzen ohne Kühlen durchgeführt, um das Streckverhältnis in Längsrichtung nach der Relaxation auf 3,2 einzustellen.

Dann wurde die in Längsrichtung verstreckte, relaxationsbehandelte Folie einem Spanrahmen zugeführt, 8 Sekunden auf 140°C vorgeheizt und bei dieser Temperatur auf das 3,6fache in der Querrichtung verstreckt. Die Folie wurde 5 Sekunden bei 220°C wärmebehandelt, bei dieser Temperatur um 8% in der Querrichtung erneut verstreckt und 5 Sekunden bei dieser Temperatur wärmebehandelt, wodurch eine 125 µm dicke Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hergestellt wurde.

## Beispiel 2

In derselben Weise wie in Beispiel 1 oben, außer daß ein Gemisch von Polyethylterephthalat (88 Gew.-%), kristallinem Polypropylen (8 Gew.-%) mit einem Schmelzflußindex von 5,5 g/10 min und Titandioxid des Anatasstyps (4 Gew.-%) als Ausgangsstoff verwendet wurde, wurde eine 125 µm dicke Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hergestellt.

## Vergleichsbeispiel 1

In derselben Weise wie in Beispiel 2 oben, außer daß das Streckverhältnis in der Längsrichtung 3,7 betrug und keine Relaxation in der Längsrichtung durchgeführt wurde, wurde die Herstellung einer biaxial verstreckten Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen versucht. Als Ergebnis riß die Folie häufig während des Verstreckens in der Querrichtung.

## Vergleichsbeispiel 2

In derselben Weise wie in Beispiel 2 oben, außer daß das Streckverhältnis in der Längsrichtung 3,7 betrug, keine Relaxation in der Längsrichtung durchgeführt wurde, das Streckverhältnis in der Querrichtung 3,2 betrug und das erneute Verstrecken in der Querrichtung weggelassen wurde, wurde eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hergestellt.

## Vergleichsbeispiel 3

In derselben Weise wie in Beispiel 1 oben, außer daß das Streckverhältnis in der Längsrichtung 3,2 betrug und keine Relaxation in der Längsrichtung durchgeführt wurde, wurde eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hergestellt.

## Vergleichsbeispiel 4

In derselben Weise wie in Beispiel 1 oben, außer daß ein Gemisch von Polyethylterephthalat (91 Gew.-%), Polystyrol (5 Gew.-%) und Titandioxid (4 Gew.-%) als Ausgangsstoff verwendet wurde, das Streckverhältnis in der Längsrichtung 3,7 betrug und die Relaxation in der Längsrichtung weggelassen wurde, wurde eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hergestellt.

Die Eigenschaften der erhaltenen Polyesterfolien mit feinen Hohlräumen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	Zusammen- setzung des Ausgangs- stoffs	Verstrecken in Längsrichtung			Verstreckungs- verhältnis in Querrichtung	Streckbarkeit Verarbeitbar- keit	Eigenschaften der Folie			Dickenvaria- tion in Querrichtung (TV, %)
		Verhältnis in Längs- richtung	Relaxa- tion (%)	Gesamt- verhält- nis			spezif. Gewicht	Doppel- brechung	Isotrople	
Bsp. 1	PET/PS/TiO <sub>2</sub> = 83/13/4	3,7	14	3,2	3,6 x 1,08 = 3,9	überlegen	1,15	+0,02	überlegen	2,4
Bsp. 2	PET/PP/TiO <sub>2</sub> = 88/8/4	3,7	14	3,2	3,6 x 1,08 = 3,9	überlegen	1,08	+0,02	überlegen	1,6
Vergl.- Bsp. 1	PET/PP/TiO <sub>2</sub> = 88/8/4	3,7	0	3,7	3,6 x 1,08 = 3,9	häufiges Rel- ßen beim Ver- strecken. In Querrichtung	keine Auswertung möglich, da keine Folie erhalten wurde			-
Vergl.- Bsp. 2	PET/PP/TiO <sub>2</sub> = 88/8/4	3,7	0	3,7	3,2	häufiges Rel- ßen beim Zurechtschnel- len der Rän- der	1,02	+0,05	anisotrop in Längs- richtung	11,2
Vergl.- Bsp. 3	PET/PS/TiO <sub>2</sub> = 83/13/4	3,2	0	3,2	3,6 x 1,08 = 3,9	überlegen	1,25	-0,03	anisotrop in Quer- richtung	1,6
Vergl.- Bsp. 4	PET/PS/TiO <sub>2</sub> = 91/5/4	3,7	0	3,7	3,6 x 1,08 = 3,9	überlegen	1,35	+0,03	überlegen	2,4

Anmerkung: PET = Polyethylenterephthalat, PS = Polystyrol, PP = Polypropylen, TiO<sub>2</sub> = Titandioxid

Wie man aus Tabelle 1 erkennt, zeigten die in Beispiel 1 und 2 erhaltenen Polyesterfolien mit feinen Hohlräumen eine gute Verarbeitbarkeit einschließlich Streckbarkeit in Längs- und Querrichtung und hatten ein geeig-

tes spezifisches Gewicht, eine kleine Doppelbrechung in der Ebene und eine überlegene Isotropie. Dagegen zeigte die Folie von Vergleichsbeispiel 1 ohne die Relaxationsbehandlung nach dem Verstrecken in der Längsrichtung eine sehr schlechte Streckbarkeit in der Querrichtung. Die Folie von Vergleichsbeispiel 2, die in der Querrichtung mit einem geringeren Verhältnis verstreckt wurde als in Längsrichtung, riß häufig während des Zurechtschneidens der Ränder aufgrund der größeren Anisotropie in der Längsrichtung. Außerdem führte ein kleines Streckverhältnis in der Querrichtung zu einer größeren Dickenvariation und einer größeren Dispersion der Doppelbrechung in der Ebene. In Vergleichsbeispiel 3 war das Streckverhältnis in der Längsrichtung etwas reduziert, und das Streckverhältnis in der Querrichtung war erhöht. Als Ergebnis wurde der Hohlraumgehalt nicht ausreichend hoch, was zu einem höheren spezifischen Gewicht führte, und die Doppelbrechung in der Ebene von weniger als  $-0,02$  führte zu einer Anisotropie in der Querrichtung. In Vergleichsbeispiel 4 wurde das thermoplastische Harz (B) in einer geringeren Menge zugesetzt. Als Ergebnis zeigte die Folie eine befriedigende Doppelbrechung in der Ebene und eine gute Isotropie. Die Folie zeigte jedoch eine unzureichende Bildung der Hohlräume, was zu einem größeren spezifischen Gewicht führte, und war den Folien von Beispiel 1 und 2 hinsichtlich Flexibilität und Beschreibbarkeit merklich unterlegen. Infolgedessen waren die Folien von Vergleichsbeispiel 1 bis 4 nicht überlegen genug, um die Probleme der vorliegenden Erfindung zu lösen.

Der erste Aspekt der vorliegenden Erfindung kann eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen bereitstellen, die eine erhöhte Isotropie, eine ausgezeichnete Reißfestigkeit, eine extrem überlegene Wasserbeständigkeit, Feuchtigkeitsabsorption, Dimensionsstabilität, Oberflächenstabilität, Glanz und Klarheit gedruckter Materialien sowie mechanische Festigkeit zeigt, was erreicht wird, indem man das scheinbare spezifische Gewicht der Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen spezifiziert und die Doppelbrechung in der Ebene in einen spezifischen Bereich bringt. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ermöglicht überdies die industrielle Herstellung der oben genannten Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, die überlegene Eigenschaften aufweist, mit guter Produktivität.

Die in den folgenden Beispielen in bezug auf den zweiten Aspekt eingesetzten Verfahren zur Bestimmung und Auswertung sind im folgenden beschrieben.

#### (6) Hohlraumgehalt

Eine quadratische Folie von  $5,00 \times 5,00 \text{ cm}^2$  wird exakt ausgeschnitten, und ihre Dicke wird an 50 Punkten gemessen, was eine mittlere Dicke  $t$  in  $\mu\text{m}$  ergibt. Das Gewicht wird auf  $0,1 \text{ mg}$  genau gemessen und  $w$  in  $\text{g}$  ausgedrückt, so daß die scheinbare Dichte  $\rho'$  anhand der folgenden Gleichung berechnet wird:

$$\text{scheinbare Dichte } \rho' \text{ (g/cm}^3\text{)} = \frac{w}{5,00 \times 5,00 \times t \times 10^{-4}}$$

Dann wird der Hohlraumgehalt  $v$  mit Hilfe der Dichte ( $\text{g/cm}^3$ )  $a_1, a_2, a_3$  usw. des verwendeten Ausgangsstoffes und der gemischten Masse (%)  $b_1, b_2, b_3$  usw. des Ausgangsstoffes anhand der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Hohlraumgehalt } v \text{ (Vol.-%)} = 100 - \rho' \times (b_1/a_1 + b_2/a_2 + b_3/a_3 + \dots)$$

#### (7) Mittlere Länge der Hohlräume

Der Längs- und der Querschnitt einer Folie werden mit einem Rasterelektronenmikroskop 1000mal vergrößert und photographiert. Die Länge der Hohlräume wird mit Hilfe eines Bildanalysators in der Richtung senkrecht zur Richtung der Dicke der Folie gemessen.

Verwendetes Rasterelektronenmikroskop:  
Typ S-510, hergestellt von Hitachi Ltd.

Verwendeter Analysator:  
Unter Verwendung eines Bildscanners GT-8000, der von der Seiko Epson Corporation hergestellt wurde, und eines Mackintosh-PC werden Bilder mit der Mackintosh-Software Adobe Photoshop TM2.5J eingelesen, und die Bilder werden unter Verwendung der Mackintosh-Software Ultimate TM 242.1.1 verarbeitet.

#### (8) Wärmeschrumpfung

Eine  $10 \text{ mm}$  breite,  $250 \text{ mm}$  lange Folie wird an zwei Punkten in einem Abstand von  $200 \text{ mm}$  in der Richtung der Länge der Folie markiert und unter einer konstanten Spannung von  $5 \text{ g}$  fixiert. Der Abstand  $A$  (in  $\text{mm}$ ) zwischen den Markierungen wird gemessen. Die Folie wird 30 Minuten ohne angelegte Spannung stehen gelassen, bei  $150^\circ\text{C}$  in einen Ofen gegeben, und der Abstand  $B$  (nach der obigen Behandlung) zwischen den Markierungen wird genauso wie oben gemessen. Die Wärmeschrumpfung wird anhand der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\text{Wärmeschrumpfung (\%)} = (A - B)/A \times 100$$

## (9) Lichtdurchlässigkeitsverhältnis

Gemäß JIS-K6174 wird das Gesamtlichtdurchlässigkeitsverhältnis der Folie mit Hilfe eines integralen sphärischen Poyic-HTR-Meters (hergestellt von Nippon Seimitsu Kogaku) gemessen. Je kleiner dieser Wert, desto größer ist die Deckungseigenschaft.

## (10) Aufkräuselung durch Wärme

Eine Ankerschicht mit der folgenden Zusammensetzung wird auf der Oberfläche der Folie gebildet, darauf wird eine bildaufnehmende Schicht mit der folgenden Zusammensetzung gebildet, und ein Bild aus dem Computer wird von einem Farbdrucker (D-SCAN CH-5504, hergestellt von Seiko Instruments Inc.) ausgedruckt. Wenn man in dem ausgedruckten Produkt kein Aufkräuseln findet, wird die Folie mit O bewertet, und wenn man welches findet, wird die Folie mit X bewertet.

## Ankerschicht

Urethan-Trockenkaschierungsmittel (A-130, hergestellt von Takeda Chemical Industries, Ltd.)	100 Gewichtsteile
Härtungsmittel (A-3, hergestellt von Takeda Chemical Industries, Ltd.)	30 Gewichtsteile

## Bildaufnehmende Schicht

Vinylethylid/Vinylacetat-Copolymer (\$ # 1000D, hergestellt von Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)	100 Gewichtsteile
Aminomodifiziertes Silikon (X-22-343, hergestellt von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	3 Gewichtsteile
Epoxyomodifiziertes Silikon (KE-393, hergestellt von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)	3 Gewichtsteile
Methylethylketon/Toluol (Gewichtsverhältnis 1/1)	500 Gewichtsteile

## (11) Verlorene Bilder

Wenn das in (9) ausgedruckte Bild kein fehlendes Teil aufweist, wird die Folie mit O bewertet, und wenn man eines findet, wird die Folie mit x bewertet.

## (12) Dickenvariation der Folie

Eine quadratische Folie von 10,00 cm x 10,00 cm wird exakt ausgeschnitten, und ihre Dicke wird an 100 Punkten gemessen, was eine mittlere Dicke T in µm, die maximale Dicke T<sub>max</sub> in µm sowie die minimale Dicke T<sub>min</sub> in µm ergibt. Die Dickenvariation wird anhand der folgenden Gleichung berechnet:

$$\text{Dickenvariation TV (\%)} = [(T_{\max} - T_{\min})/T] \times 100$$

## (13) Logarithmische Viskositätszahl von Polyester

Wird in derselben Weise wie in (5) oben bestimmt.

## Beispiel 3

Ein Gemisch von Polyethylterephthalat (80 Gew.-%) mit einer logarithmischen Viskositätszahl von 0,62, Polystyrol für allgemeine Verwendung (15 Gew.-%, T575-57U, hergestellt von Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) und Titandioxid des Anatasytys mit einer mittleren Teilchengröße von 0,35 µm (5 Gew.-%, TA-300, hergestellt von Fuji Titan Corp.) als Ausgangsstoff wurde in einen biaxialen Schneckenextruder gegossen und bei 290°C aus einer T-Düse extrudiert. Elektrostatistische Haftung an einer Kühlrotationswalze und Verfestigung auf derselben ergab eine ungestreckte Folie des Polymergemischs mit einer Dicke von etwa 900 µm. Die Folie wurde bei 80°C mit Hilfe einer Walzenstreckmaschine auf das 3,5fache in der Längsrichtung gestreckt. Die Folie wurde bei 125°C auf das 2,7fache in der Querrichtung gestreckt und bei 220°C unter Verwendung eines Spannrahmens auf das 1,3fache in der Querrichtung gestreckt. Die Folie wurde bei 235°C wärmebehandelt, während sie um 4% relaxierte, wodurch eine 100 µm dicke Polyesterfolie mit zahlreichen feinen Hohlräumen im Innern hergestellt wurde.

## Beispiel 4

In derselben Weise wie in Beispiel 3, außer daß ein Gemisch von Polyethylterephthalat (85 Gew.-%) mit einer logarithmischen Viskositätszahl von 0,62, kristallinem Polypropylen (10 Gew.-%, FO-50F, hergestellt von Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) und Titandioxid (5 Gew.-%, TA-3000) als Ausgangsstoff verwendet wurde, wurde eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hergestellt.

## Vergleichsbeispiele 5 und 6

In derselben Weise wie in Beispiel 3, außer daß das Mischungsverhältnis (Gew.-%) von Polyethylterephthalat, Polystyrol für allgemeine Verwendung und Titandioxid, die als Ausgangsstoffe verwendet wurden, 92/3/5 bzw. 55/40/5 betrug, wurden Polyesterfolien mit feinen Hohlräumen hergestellt.

## Vergleichsbeispiele 7, 8 und 9

In derselben Weise wie in Beispiel 3 oben, außer daß ein einstufiges Verstrecken in der Querrichtung angewendet wurde, die Strecktemperatur auf 110°C, 135°C bzw. 180°C eingestellt wurde und das Streckverhältnis für alle Beispiele 3,6 betrug, wurden Polyesterfolien mit feinen Hohlräumen hergestellt.

## Vergleichsbeispiel 10

In derselben Weise wie in Beispiel 4, außer daß ein einstufiges Verstrecken in der Querrichtung angewendet wurde, die Strecktemperatur auf 180°C eingestellt wurde und das Streckverhältnis 3,6 betrug, wurde eine Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen hergestellt.

## Vergleichsbeispiele 11 und 12

In derselben Weise wie in Beispiel 3, außer daß ein einstufiges Verstrecken in der Querrichtung angewendet wurde, die Strecktemperatur auf 125°C eingestellt wurde und das Streckverhältnis 2,2 bzw. 2,6 betrug, wurden Polyesterfolien mit feinen Hohlräumen hergestellt.

Die Eigenschaften der in den obigen Beispielen erhaltenen Folien sind in Tabelle 2 gezeigt.



Tabelle 2

thermoplastisches Harz (B)		Art	Bsp. 3	Bsp. 4	Vergl.- Bsp. 5	Vergl.- Bsp. 6	Vergl.- Bsp. 7	Vergl.- Bsp. 8	Vergl.- Bsp. 9	Vergl.- Bsp. 10	Vergl.- Bsp. 11	Vergl.- Bsp. 12
		Gehalt (Gew.-%)	PS	PP	PS	PS	PS	PS	PS	PS	PP	PS
Verstrecke n in Quer- richtung	erster Schritt	Temp. °C Verhältnis	125 2,7	125 2,7	125 2,7	125 2,7	110 3,6	135 3,6	180 3,6	180 3,6	125 2,0	125 2,6
	zweiter Schritt	Temp. °C Verhältnis	220 1,3	220 1,3	220 1,3	220 1,3	entf. entf.	entf. entf.	entf. entf.	entf. entf.	entf. entf.	entf. entf.
Hohlraumgehalt (Vol.-%)			20,7	26,8	4,2	57,5	24,4	20,7	4,0	2,7	17,8	20,0
mittlere Länge der Hohlräume	Längsrichtung L1 (µm)		4,0	6,5	3,2	4,9	4,1	4,2	3,8	6,3	3,9	4,0
	Querrichtung L2 (µm)		4,2	7,0	3,3	5,6	8,9	6,9	2,2	3,3	3,1	4,8
L1/L2			0,95	0,87	0,97	0,88	0,46	0,61	1,73	1,91	1,28	0,83
thermische Schrumpfung (%) Längsrichtung/Querrichtung			1,2/0,7	1,2/0,6	1,1/0,5	1,4/0,8	1,2/1,1	1,3/0,8	1,1/0,4	1,2/0,4	1,1/0,5	1,1/0,6
Lichtdurchlässigkeit (%)			10	7	14	5	9	10	14	13	13	11
Aufkräuseln			O	O	O	x	x	x	O	O	O	O
Verlorene Bilder			O	O	x	O	O	O	x	x	O	O
Dickenvariation TV (%)			0,8	1,0	0,6	1,3	1,3	1,0	5,8	5,1	5,8	5,2

Die nach dem in der vorliegenden Erfindung angegebenen Verfahren erhaltenen Folien von Beispiel 3 und 4, bei denen ein Verstrecken in Querrichtung mit einem Gesamtstreckverhältnis von 3,5 (2,7 × 1,3) durch zweistufiges Verstrecken verwendet wurde, erfüllten die Anforderungen hinsichtlich der Isotropie der Hohlräume und der Dickenvariation, die durch die vorliegende Erfindung erreicht werden sollten. hatten einen geeigneten Hohlraumgehalt und waren frei von Fehlern wie Aufkräuselungen durch Wärme.

Die Folien von Vergleichsbeispiel 5 und 6, die nach dem zweistufigen Verstrecken in Querrichtung erhalten wurden, hatten isotrope Hohlräume. Die erstere Folie enthielt jedoch eine geringere Menge von Hohlräumen, was wiederum bedeutet, daß die Folie hinsichtlich der Funktionen, die in der Folie enthaltene feine Hohlräume liefern, wie Flexibilität, Leichtigkeit, Bildzeichenfähigkeit und Bedruckbarkeit, ungenügend war. Die letztere Folie enthielt eine zu große Menge von Hohlräumen, wodurch ein Aufkräuseln in der Wärme stattfand, ungeachtet der Tatsache, daß die Hohlräume isotrop waren und bestimmte Funktionen der Folie, wie mechanische Festigkeit, merklich beeinträchtigt waren.

Die Folien von Vergleichsbeispiel 7 und 8, die nach einem herkömmlichen Verfahren erhalten wurden, das ein einstufiges kreuzweises Verstrecken auf das 3,6fache umfaßte, hatten ein kleines Verhältnis  $L_1/L_2$  der Hohlräume, was wiederum bedeutet, daß die Hohlräume in Querrichtung länger waren und einem Aufkräuseln durch Wärme unterlagen.

Die Folien von Vergleichsbeispiel 9 und 10, die nach einem herkömmlichen Verfahren erhalten wurden, das einstufiges Verstrecken in der Querrichtung bei höherer Temperatur des Verstreckens in der Querrichtung umfaßte, enthielten geringere Mengen von Hohlräumen, wobei die Hohlräume in der Längsrichtung länger waren, und die Folien zeigten größere Dickenvariationen.

Der geringere Hohlraumgehalt scheint für ihre schlechtere Flexibilität, Leichtigkeit, Bildzeichnungsfähigkeit und Bedruckbarkeit verantwortlich zu sein. Man beachte jedoch, daß der geringere Hohlraumgehalt auch zu geringerem Aufkräuseln durch Wärme führte.

Die Folien von Vergleichsbeispiel 11 und 12, die nach einem herkömmlichen Verfahren erhalten wurden, das einstufiges Verstrecken in der Querrichtung mit kleineren Streckverhältnissen umfaßte, hatten isotrope Hohlräume und waren frei von Aufkräuseln durch Wärme, während sie jedoch stark variierende Dicken aufwiesen.

Die thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung ist von leichtem Gewicht, hat Flexibilität, Deckkraft und Bildzeichnungsfähigkeit wie gebräuchliche Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, die unter Verwendung von Polystyrol, Polyolefin und dergleichen als Hohlraum-bildenden Reagenzien hergestellt wurde, und sie weist weniger Aufkräuseln durch Wärme auf. Deshalb ist die Folie besonders als Sublimations-Übertragungspapier, Wärmeübertragungs-Aufzeichnungspapier, wärmeempfindliches Aufzeichnungspapier, Druckblatt, Aufkleber, Poster, Aufzeichnungspapier, Verpackungsmaterial, Zettel, Lieferzettel für Couriertdienst, Kopierpapier, druckempfindliches Papier und dergleichen geeignet.

#### Patentansprüche

1. Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen, umfassend eine Polymer-Mischung, die ein Polyesterharz und ein thermoplastisches Harz (B) umfaßt, das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist und die ein spezifisches Gewicht von 0,6—1,3 und eine Doppelbrechung in der Ebene, wie sie aus der Gleichung

Doppelbrechung in der Ebene = Brechungsindex entlang der längsseitigen Hauptachse — Brechungsindex entlang der Hauptachse in der Querrichtung

bestimmt ist, von  $-0,02$  bis  $+0,04$  hat.

2. Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen gemäß Anspruch 1, die durch Bildung einer Folie aus einer Polymer-Mischung hergestellt wird, umfassend ein Polyesterharz und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist, und biaxiales Verstrecken derselben, und die ein spezifisches Gewicht von 0,6—1,3 und eine Doppelbrechung in der Ebene, wie sie aus der Gleichung

Doppelbrechung in der Ebene = Brechungsindex entlang der längsseitigen Hauptachse — Brechungsindex entlang der Hauptachse in der Querrichtung

bestimmt ist, von  $-0,02$  bis  $+0,04$  hat.

3. Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, die eine Dickenvariation von nicht mehr als 10% hat.

4. Verfahren zur Herstellung der Polyesterfolie mit feinen Hohlräumen gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, umfassend: Bildung einer nicht-verstreckten Folie aus einer Polymer-Mischung, umfassend ein Polyesterharz und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem Polyesterharz inkompatibel ist, Verstrecken der Folie in der Längsrichtung um das 3,0fache oder mehr durch eine Stufe oder mehrere Stufen, Anwendung einer Relaxationsbehandlung von 3% oder mehr auf die Folie in der Längsrichtung, und Verstrecken der Folie in der Querrichtung mit einem Streckverhältnis von nicht weniger als dem Streckverhältnis in der Längsrichtung nach der Relaxationsbehandlung.

5. Thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen, umfassend eine Polymer-Mischung, die ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B) umfaßt, das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, und die ein Verhältnis ( $L_1/L_2$ ) einer durchschnittlichen Länge ( $L_1$ ) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Längsrichtung der Folie zu einer durchschnittlichen Länge ( $L_2$ ) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Richtung, die einen rechten Winkel mit der Längsrichtung bildet, d. h. der Querrichtung der Folie, von  $2/3$ — $3/2$ , eine Dickenvariation der Folie von nicht mehr als 5% und einen Hohlraum-Gehalt von 5—50 Vol-% hat.

6. Thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen gemäß Anspruch 5, die durch Bildung einer Folie aus einer Polymer-Mischung hergestellt wird, umfassend ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, und biaxiales Verstrecken der Folie, und die ein Verhältnis ( $L_1/L_2$ ) einer durchschnittlichen Länge ( $L_1$ ) der Hohlräume in einem Quer-

schnitt in der Längsrichtung der Folie zu einer durchschnittlichen Länge (l<sub>2</sub>) der Hohlräume in einem Querschnitt in der Richtung, die einen rechten Winkel mit der Längsrichtung bildet, d. h. der Querrichtung der Folie, von  $2/3 - 3/2$ , eine Dickenvariation der Folie von nicht mehr als 5% und einen Hohlraum-Gehalt von 5—50% Vol-% hat.

7. Thermoplastische Harzfolie mit feinen Hohlräumen gemäß Anspruch 5 oder Anspruch 6, worin das oben erwähnte thermoplastische Harz (A) ein Polyesterharz ist.

8. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Harzfolie mit feinen Hohlräumen gemäß irgendeinem der Ansprüche 5 bis 7, umfassend die Bildung einer nicht-verstreckten Folie aus einer Polymer-Mischung, umfassend ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, Verstrecken der Folie in der Längsrichtung, anschließendes Verstrecken der Folie in der Querrichtung in mehreren Stufen bei einem derartigen Streckverhältnis, daß das Gesamt-Streckverhältnis nicht geringer als 3,0 ist.

9. Verfahren zur Herstellung der thermoplastischen Harzfolie mit feinen Hohlräumen gemäß Anspruch 8, umfassend Bildung einer nicht-verstreckten Folie aus einer Polymer-Mischung, umfassend ein thermoplastisches Harz (A) und ein thermoplastisches Harz (B), das mit dem thermoplastischen Harz (A) inkompatibel ist, Verstrecken der Folie in der Längsrichtung, dann Verstrecken der Folie in der Querrichtung in zwei Stufen, d. h. zuerst 2,0—2,8faches Verstrecken bei einer Strecktemperatur von 100—140°C und anschließendes Verstrecken bei einer Temperatur von 140—230°C, bei einem derartigen Streckverhältnis, daß das Gesamt-Streckverhältnis, das durch Vervielfachen des ersten Streckverhältnisses mit dem zweiten Streckverhältnis erhalten wird, nicht weniger als 3,0 ist.